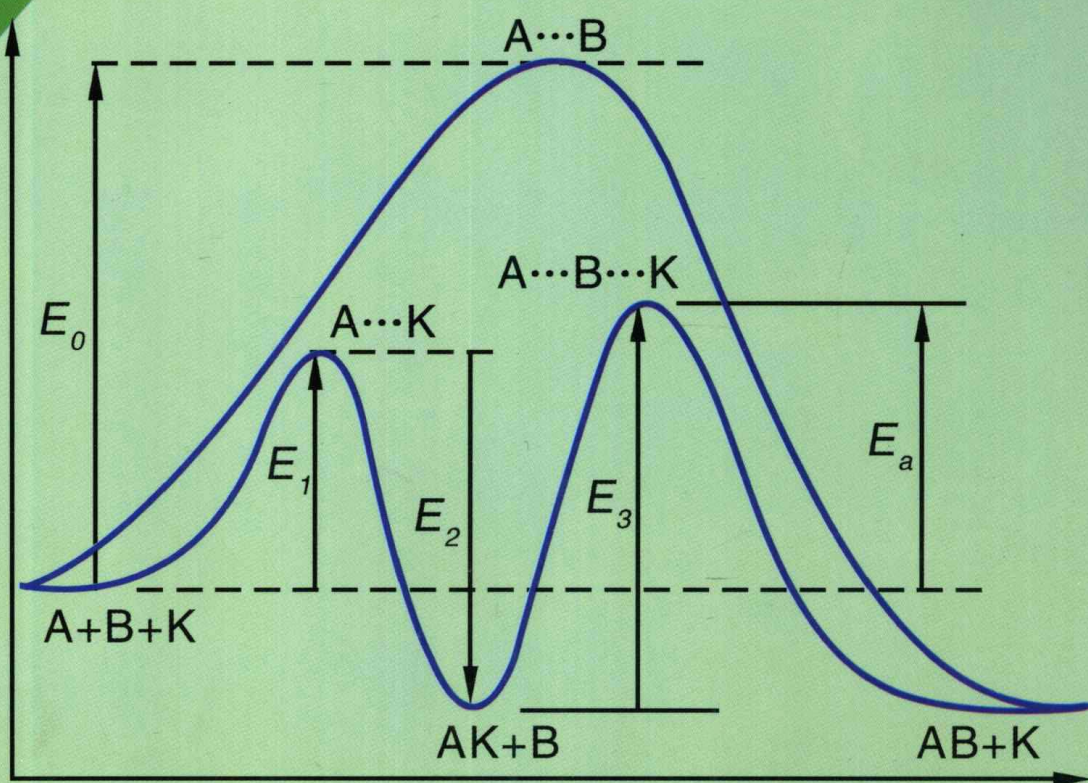


催化作用原理与应用

孙永安 王晓晖 编著



天津科学技术出版社

催化作用原理与应用

孙永安 王晓晖 编著

天津科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

催化作用原理与应用/孙永安 王晓晖编著 —天津:
天津科学技术出版社,2008.8
ISBN 978-7-5308-4753-4

I 催… II ①孙…②王… III ①催化机理②催化剂—
基本知识 IV 0643 31

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 129855 号

责任编辑:刘 颖

责任印制:王 莹

天津科学技术出版社出版

出版人:胡振泰

天津市西康路 35 号 邮编 300051

电话(022)23332400(编辑室) (022)23332393(发行部)

网址:www.tjkjcs.com.cn

新华书店经销

通辽世纪印刷中心印刷

开本 787×1092 1/16 印张 16 5 字数 362 000

2008 年 8 月第 1 版第 1 次印刷

定价:36.80 元

前 言

催化作用是一门发展中的理论和实践相结合的科学。现代化学工业 85% 以上都和催化技术有关。近几十年来,催化科学领域无论是在基础理论研究还是在催化剂的研制与应用方面,都得以快速发展,不断推出新的概念和理论,新的催化剂体系和新的研究手段。可以预见,在推动科学进展和可持续发展的过程中,催化科学必将会发挥更大的作用。

本书是为高等院校化学、化工、环境保护等专业的本科生编写的一本基础教材,也可供化学化工类相关专业的研究生阅读使用,对从事催化剂研究、制备工作的科研人员具有一定的参考价值。主要介绍催化作用的基本原理、催化剂的基本知识及基本研究手段。也适当介绍一些新型催化剂及其应用。本书共分为十章:第一章为催化作用的基础知识,第二章介绍吸附与催化的关系,第三章介绍多相催化反应动力学原理,第四章到第八章介绍各类催化剂的基本知识与应用,第九章介绍催化剂的测试方法,第十章介绍催化剂制备的基本方法。本书第一至七章由孙永安执笔,第八至十章由王晓晖执笔。本书是以笔者多年来的讲稿为基础编写的,编写过程中参阅了大量的国内相关文献和专著,在此深表感谢。为方便读者查阅,本书各章末尾列出了相关的课外参考读物。

由于编者学识水平有限,在编写过程中尽管做了很大努力,但书中难免出现错误和不当之处,敬请读者批评指正。

孙永安、王晓晖

2008 年 3 月

目 录

第一章 催化作用的基本知识	(1)
1.1 催化反应的历史及催化学科的形成	(1)
1.2 催化作用与催化剂常用术语简介	(2)
1.3 催化作用的基本原理与特征	(6)
1.4 催化剂的组成与结构	(8)
1.5 催化反应的分类	(12)
1.6 与催化科学相关的期刊与参考书	(14)
第二章 表面吸附作用	(17)
2.1 物理吸附与化学吸附	(17)
2.2 吸附位能曲线	(18)
2.3 吸附等温线	(20)
2.4 化学吸附的分子轨道图	(21)
2.5 Langmuir 吸附理论	(22)
2.6 BET 吸附理论	(24)
2.7 气体在催化剂表面上的吸附	(27)
第三章 多相催化反应动力学	(45)
3.1 多相催化反应历程的基本假设	(45)
3.2 催化反应速率方程的推导	(45)
3.3 建立速率方程和拟定机理的实例分析	(53)
第四章 酸碱催化剂及相关催化过程	(61)
4.1 酸碱催化剂定义	(61)
4.2 溶液中进行的均相酸碱催化	(62)
4.3 金属氧化物固体表面酸碱中心	(74)
4.4 金属氧化物酸碱中心类型的识别	(78)
4.5 多相酸碱催化反应规律	(81)
4.6 沸石分子筛催化剂	(84)
第五章 金属催化剂及相关催化过程	(92)
5.1 金属催化剂的特点	(92)
5.2 金属催化剂上的重要反应	(98)
5.3 负载型金属催化剂	(102)
5.4 典型负载型金属催化剂及其反应	(106)
5.5 合金催化剂及其相关反应	(107)
5.6 一种新型金属催化剂——金催化剂简介	(110)
第六章 金属氧化物及其催化作用	(117)

6 1	金属氧化物催化剂的结构	(117)
6 2	金属氧化物的非计量比特征和半导体性质	(121)
6 3	半导体的能带结构与 n 型半导体与 p 型半导体的关系	(123)
6 4	半导体催化剂的导电性与催化活性的关系	(124)
6.5	金属氧化物表面氧种及在催化氧化中的作用	(127)
6 6	金属氧化物的催化氧化实例	(132)
6.7	典型复合金属氧化物——钙钛矿型复合氧化物	(138)
第七章	金属配合物催化剂	(146)
7.1	过渡金属配合物的形成及配位类型	(146)
7.2	配合物空位的形成与反应物的活化	(149)
7.3	过渡金属配合物的反应类型	(152)
7.4	过渡金属配合物的反应实例分析	(153)
第八章	催化技术对环境污染的防治	(169)
8.1	与催化技术有关的环境问题	(169)
8.2	汽车尾气净化催化技术	(170)
8.3	氮氧化物的催化消除技术	(171)
8.4	硫氧化物的催化脱除技术	(174)
8.5	碳氢化合物的催化燃烧	(175)
8.6	CO ₂ 和氯氟烃的催化治理	(179)
第九章	催化剂的表征与评价	(182)
9.1	催化剂的宏观性质及其表征	(182)
9.2	催化剂的微观性质及其表征	(191)
9.3	催化剂的评价	(214)
第十章	催化剂的制备方法	(225)
10.1	原料的准备	(225)
10 2	沉淀法制备固体催化剂	(228)
10 3	凝胶法制备固体催化剂	(233)
10.4	浸渍法	(237)
10 5	离子交换法	(243)
10 6	催化剂的活化	(246)
10.7	催化剂的成型	(252)

第一章 催化作用的基本知识

在化学反应中,加入某些物质可以改变化学反应的速率,而这些物质本身在反应前后,不论是质量还是化学性质,都没有明显的变化。人们把这种物质称为催化剂,这些物质的作用称为催化作用。早期的科学家认为,催化剂是一种可以改变化学反应速率,而不存在于产物中的物质。这似乎表明催化剂是不参加反应的物质,而事实并非如此。现代技术表明,在催化反应过程中催化剂与反应物不断地相互作用,生成中间活性体,然后再转化成产物,同时催化剂又不断地被再生循环使用。随着人们对催化剂和催化作用机理的不断深入研究,催化作用的含义也在不断地发展,催化科学的广度和深度也在迅速地进展。从探索开发新型催化剂的进程中,不断归纳、提出新概念与新理论。而在理论的推动下又更加深入地探索和开发新型催化剂和催化过程,彼此相互促进。而新的研究技术和实验手段又帮助催化的研究逐步从宏观走向微观,逐步进入到纳米粒子、分子和原子水平上。

1.1 催化反应的历史及催化学科的形成

催化现象的出现可以追溯到数百年前。如果将生物催化包括在内,则其渊源更加久远。但早期的化学工业除了酿造工业是生物催化外,其他工业基本上属非催化工业范畴。如陶瓷业、冶金业等,后来的制碱、人造丝和电化学工业等,也都很少涉及催化作用。到了近代,随着合成氨、硫酸、染料和油蜡工业的发展,以及二战期间煤液化和合成橡胶等工业的发展,金属和过渡金属氧化物催化剂得到了广泛的应用。如乙醇在 Cu 或 Fe 的作用下发生转化,在与沸石接触时,便可生成乙烯和水;用 NO 作催化剂将 SO₂ 氧化成 SO₃;NH₃ 在热的金属表面分解;这些都属于早期的催化作用。

催化作用科学的形成是近百年的事,特别是化学热力学和化学动力学为催化学科的形成奠定了基础。20 世纪陆续出现的化学实验事实和理论,如反应中间体的形成与转化、晶格缺陷、表面活性中心、吸附现象等,特别是许多新的实验研究方法的出现,对于探索催化作用的本质,改进原有催化剂和研究新的催化过程和催化机理,都对催化科学起到了一定的推动作用。表 1-1 和表 1-2 分别列出了催化作用的早期发现和 20 世纪与催化有关的重大工业开发的典型事例。

表 1-1 催化反应的早期发现

反 应	催 化 剂	年代和发现人
淀粉糖化	无机酸	1781, Parmentier
$C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4 + H_2O$	黏土	1795, Deimaun 等
甲烷催化燃烧	铂丝	1817, Davy
$SO_2 \xrightarrow{O_2} SO_3$	Pt	1831, Phillips
$C_2H_4 + H_2 \longrightarrow C_2H_6$	Pt	1844, Faraday
木材糖化	发烟硫酸	1856, Béchamp
$CH_3OH \longrightarrow HCHO$	Pt	1867, Hofmann
$HCl \longrightarrow Cl_2$	CuSO ₄	1867, Deacon
烃类缩合	AlCl ₃	1877, Friedel, Crafts

表 1-2 与催化有关的重大化学工业

项 目 名 称	催 化 剂	年代和发现人(公司)
合成氨	Fe	1910, Haber, Bosch
接触法制硫酸	V ₂ O ₅	1913, Bodenstein
由煤合成石油	Fe, Mo, W 等硫化物	1913, Bergius
接触法制硝酸	Pt	1923, Ostward
水煤气合成石油	Fe, Co, Ni	1926, Fisch, Tropsch
乙炔合成各种有机物	羰基配合物	1928, Reppe
合成橡胶:乙炔→丁二烯;	Cu ₂ Cl ₂ + NH ₄ Cl;	1930, Niculand
酒精→丁二烯;	MgO - ZnO - Al ₂ O ₃ ;	1932, Лебедев
低密度聚乙烯	过氧化法, 高压	1938, ICI
由石油制高辛烷值汽油	HF, AlCl ₃	1936, Ipatief
OXO 法合成	Co(CO) ₄	1939, Röllén
Nillon - 66	均相 Co 催化剂	1938, Carothers
密度聚乙烯	Ti, Cr	1955, Ziegler, Natta, Philip 公司
乙烯氧化制乙醛	均相 Pd - Cu 配合物	1956, Schmidt, wacker 法
两烯氨氧化合成丙烯腈	Bi - Mo - O	1960, Sohio 法
丙烯歧化合成乙烯和 2-丁烯	W, Mo	1966, Philip 三烯法
分子筛石油裂解	分子筛	20 世纪 60 年代
低压羰基合成	均相 Rh 配合物	1970, Wildinsson
由甲醇合成汽油	分子筛	20 世纪 80 年代, Mobil 公司

1.2 催化作用与催化剂常用术语简介

1. 催化剂的活性

催化活性是催化剂对反应加速的程度,或者说是判断催化剂加速某反应能量高低的量度。催化活性实际上等于催化反应的速度。一般用以下几种方法表示:

$$r_m = -\frac{dn_a}{Mdt} = \frac{dn_p}{Mdt} [\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}] \quad (1.1)$$

$$r_v = -\frac{dn_a}{Vdt} = \frac{dn_p}{Vdt} [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}] \quad (1.2)$$

$$r_s = -\frac{dn_a}{Sdt} = \frac{dn_p}{Sdt} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}] \quad (1.3)$$

式中反应速度 r_m 、 r_v 、 r_s 分别代表单位时间内质量、体积、表面积催化剂上反应物的转化量或产物的生成量。 m 、 v 和 s 分别代表固体催化剂的质量、体积和表面积, t 是反应时间或接触时间。 n_a 和 n_p 分别代表反应物和产物的摩尔数,上述三种反应速率可以相互转换:

$$r_v = \rho r_m = \rho S_g r_s$$

上式中 ρ 和 S_g 分别代表催化剂堆密度和比表面积。

在工业和实验室中,也经常采用转化率表示催化剂的活性。

$$C_A \% = \frac{\text{反应物 A 转化的量}}{\text{进入催化剂的反应物 A 的总量}} \times 100 \% \quad (1.4)$$

此外,还可以用催化反应的活化能高低,一定转化率下所需反应温度的高低来比较催化剂活性大小。通常反应活化能越低或所需反应温度越低,催化剂活性越高。

2. 催化剂的选择性

催化剂除了加速化学反应外,还可以使反应向某一特定产物的方向进行,这就是催化剂的选择性。

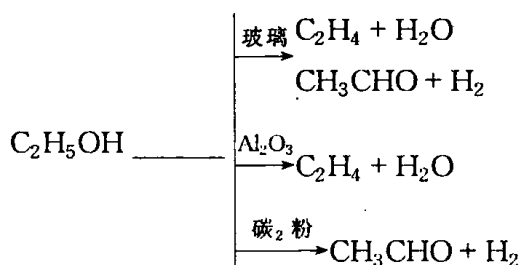
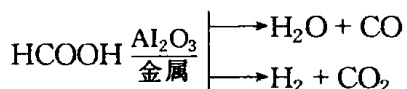
$$S \% = \frac{\text{目的产物的产率}}{\text{转化率}} \times 100 \% \quad (1.5)$$

所谓目的产物产率是指反应物经转化后生成目的产物的量与反应物进行反应的总量的百分比。通常产率选择性和转化率之间的关系为:

$$\text{产率} = \text{选择性} \times \text{转化率} \quad (1.6)$$

实际上,催化剂的选择性是指催化剂使反应有效地加速到平行反应或串联反应中某一个反应的性能。

如:



从上述反应可以看出,从热力学角度看,同一反应物经不同催化剂可以得到不同的产物,即催化反应沿什么途径进行与催化剂的种类和性质有关。

3. 催化剂的稳定性

催化剂的稳定性指催化剂在使用条件下具有稳定活性的时间。稳定时间越长,催化剂的催化稳定性越好。催化剂的稳定性主要包括下面几种:

(1)化学稳定性。催化剂在使用过程中保持其稳定的化学组成和化合状态,活性组分和助催化剂不产生挥发、流失或其他化学变化,这样催化剂有较长稳定活性时间。

(2)耐热稳定性。催化剂在反应和再生条件下,在一定温度变化范围内,不因受热而使其物理、化学状态被破坏,产生烧结、微晶长大和晶相变化,保持良好的活性稳定性。

(3)抗毒稳定性。催化剂不因在反应过程中吸附原料中杂质或毒性副产物而中毒失活,对有毒杂质毒物的抵抗能力越强,抗毒稳定性就越好。

(4)机械稳定性。同体催化剂颗粒在反应过程中要具有抗摩擦、冲击、重压及温度骤变等引起的种种应力的性质。催化剂不产生粉碎破裂、不导致反应层阻力升高或堵塞管道,使反应过程能够平稳进行。

4. 催化剂的机械强度

一种催化剂,如果希望能在工业上应用,除活性、选择性及稳定性合格外,还应当有足够的机械强度,影响催化剂强度的因素主要是催化剂的物理、化学性能,催化剂的制备方

法、制备工艺流程和制备条件。

固定床反应器使用的催化剂,抗压强度是一个重要的特征参数,床层下部要承受上部的重力及输送反应物料的压力。流化床反应器使用的催化剂主要考虑其抗磨强度,通常是在模仿流化床的气流条件下测定催化剂的抗磨性能。

5. 催化剂的比表面

比表面定义为每克催化剂或吸附剂的总面积,用 S_g 表示,如果知道每个吸附分子的横截面积,则可用下式求出催化剂的比表面积。

$$S_g = \frac{V_m}{V'} N_A A_m \quad (1.7)$$

V' 为吸附质的摩尔体积, $22.4 \times 10^3 \text{ cm}^3$, N_A 为阿伏加德罗常数, A_m 为一个吸附分子的横截面积,当缺乏 A_m 数据时,也可用下式计算。

$$A_m = 1.091 \left(\frac{M}{\rho_L N_A} \right)^{\frac{2}{3}} \times 10^6 \quad (1.8)$$

M 为吸附质的相对分子质量, ρ_L 为液态吸附质密度。

6. 催化剂的密度

催化剂的密度是单位体积内含有的催化剂质量,以 $\rho = m/V$ 表示。对于孔性催化剂,它的表观体积 V_B 由三部分组成:颗粒之间的空隙 V_i ,颗粒内部的孔体积 V_k 和催化剂的骨架实体积 V_f ,即 $V_B = V_i + V_k + V_f$ 。在实际应用中根据 V_B 所含内容不同,定义了下面几种不同含义的密度。

(1) 堆密度或表观密度。若催化剂质量为 m ,堆体积为 V_B ,则堆密度

$$\rho_B = \frac{m}{V_B} \quad (1.9)$$

V_B 通常是将催化剂放入量筒中拍打,至体积不变时测得的值。

(2) 颗粒密度。其定义为

$$\rho_p = \frac{m}{V_p} \quad (1.10)$$

颗粒体积 V_p ,它由颗粒内的孔以及颗粒骨架两部分体积组成,即 $V_p = V_k + V_f$ 。常压下,汞只能充填颗粒之间的间隙,故可用充填汞的方法求出 V_i ,从 V_B 中减去 V_i 得 V_p ,由此值求算的密度也称之为汞置换密度。

(3) 真密度。其定义为

$$\rho_f = \frac{m}{V_f} \quad (1.11)$$

通常,将装填满催化剂颗粒的容器(体积为 V_B) 抽空,然后引入氮,充入的氮量代表了 $V_i + V_k$,由此算出 V_f ,以此值求得的密度也称氮置换密度。

(4) 视密度。当用某种溶剂去充填催化剂中骨架之外的各种空间,然后算出 V_i ,这样得到的密度称为视密度,或称溶剂置换密度。因为溶剂分子不能全部进入并充满骨架之外的所有空间(比如很细的孔),因而得到的 V_i 是近似值。当然,溶剂选得好,使溶剂分子几乎完全充满骨架之外的所有空间,视密度就相当接近真密度,所以常常也用视密度代替真密度。

7. 催化剂的寿命

催化剂的寿命是指催化剂从开始使用到催化剂活性、选择性明显下降这段时间,称为催化剂的寿命。影响催化剂的寿命的因素很多,也很复杂,主要因素有:

(1) 催化剂的中毒:中毒现象的本质是微量杂质与活性中心的某种化学作用,形成了没有活性的物种,如反应原料中会有的微量杂质,使催化剂的活性、选择性明显下降,这就是中毒现象。比如对金属催化剂来说, H_2S 、 H_3P 、 SO_2 、 CO 、 CN^- 、 Cl^- 等中毒物。对裂解催化剂、 NH_3 、吡啶等一些碱性物质是毒物。

中毒一般分暂时中毒和永久中毒。暂时中毒是毒物与活性成分作用较弱,可用简单方法使催化剂活性恢复。永久中毒是指毒物与活性成分作用较强,很难用一般方法恢复活性。如合成氨的铁催化剂由氢和水蒸气所引起的中毒,可用加热或还原方法恢复活性,而硫化物对铁的毒化作用很难用一般方法解除。

(2) 积碳:在烃类的催化转化中,原料中含有的或反应过程中生成的不饱和烃,在催化剂上聚合或缩合,并通过氢的重排,逐渐脱去氢而生成含碳的沉积物。

(3) 烧结:催化剂使用温度过高时,会发生烧结。烧结导致催化剂有效面积的下降,使负载型金属催化剂中载体上的金属小晶粒长大,从而导致催化剂活性的降低。影响负载型金属催化剂上的金属颗粒大小的重要因素与催化剂置于的气氛以及载体的组成有关。例如在氧化气氛中,负载在 Al_2O_3 、 SiO_2 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 的 Pt 催化剂在大于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时出现严重烧结,负载的 Ru 和 Ir 在氧气中温度达 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 左右时即出现严重的烧结。

8. 催化剂的孔容

孔容或孔体积,是催化剂内所有细孔体积的加和。孔容是表征催化剂孔结构的参量之一。表示孔容常用比孔容这一物理量,比孔容 V_g 为 1 g 催化剂颗粒内部所具有的孔体积。从 1 g 催化剂的颗粒体积扣除骨架体积,即为比孔容

$$V_g = \frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_f} \quad (1.12)$$

一种简易的方法是用四氯化碳法测定孔容。在一定的四氯化碳蒸气压力下,四氯化碳蒸气只在催化剂的细孔内凝聚并充满。若测得这部分四氯化碳量,即可算出孔的体积。计算采用以下公式:

$$V_g = \frac{W_2 - W_1}{W_1 d} \quad (1.13)$$

其中, W_1 和 W_2 分别代表催化剂孔中在凝聚 CCl_4 以前与以后的质量, d 为 CCl_4 的相对密度。

实验时在 CCl_4 中加入正十六烷,以调整 CCl_4 的相对压力在 0.95 ,在此情况下, CCl_4 的蒸气仅凝聚在孔内而不在孔外。除了 CCl_4 以外,还可采用丙酮、乙醇作为充填介质测定孔容。

9. 催化剂的孔隙率

孔隙率是催化剂的孔体积与整个颗粒体积的比,因此

$$\theta = \left(\frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_f} \right) / \left(\frac{1}{\rho_p} \right) \quad (1.14)$$

其中,分子项代表孔体积,分母项代表颗粒体积。对于一个体积为 1 cm^3 的颗粒来说,其

中所含孔的体积数值,就是孔隙率。

10. 催化剂的孔分布

除了分子筛之外,一般催化剂中的孔道直径大小不一。不同大小的孔道为总孔道的百分数称为孔分布。不同范围的孔径($r > 200 \text{ nm}$ 称大孔, $r < 10 \text{ nm}$ 微孔, r 为 $10 \sim 200 \text{ nm}$ 过渡孔)有不同的测定方法。

11. 催化剂的平均孔半径

一般固体催化剂(分子筛除外)中孔道的粗细、长短和形状都是不均匀的,为了简化计算,可以把所有的孔道都看成是圆柱形的孔,并假定其平均长度为 L , 平均半径为 r 。

12. 催化剂的活化

催化剂在投入实际使用之前。经过一定方法的处理使之变为反应所需的活化态的过程。

13. 催化剂的失活

催化剂在使用过程中由于中毒、积碳、半熔现象而使催化剂的活性逐渐下降的现象。

1.3 催化作用的基本原理与特征

催化剂之所以能改变反应速率,是由于改变了反应的活化能,并改变了反应历程的缘故。参阅表 1-3 和图 1.1,在有催化剂存在的情况下,反应沿着活化能较低的新途径进行。图中的最高点相当于反应过程的中间状态。

表 1-3 催化反应和非催化反应的活化能

反 应	$\frac{E_a}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$		催 化 剂
	非催化反应	催化反应	
$2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	184.1	104.6	Au
$2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	244.8	136.0	Pt
蔗糖在盐酸溶液中的分解	107.1	39.3	转化酶
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{SO}_3$	251.0	62.76	Pt
$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3$	334.7	167.4	$\text{Fe} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$

设催化剂 K 能加速反应 $A + B \xrightarrow{K} AB$, 设其机理为



若第一个反应能很快达到平衡,则用平衡假设近似法,从反应(1)得

$$k_1 c_K \cdot c_A = k_2 c_{AK}$$

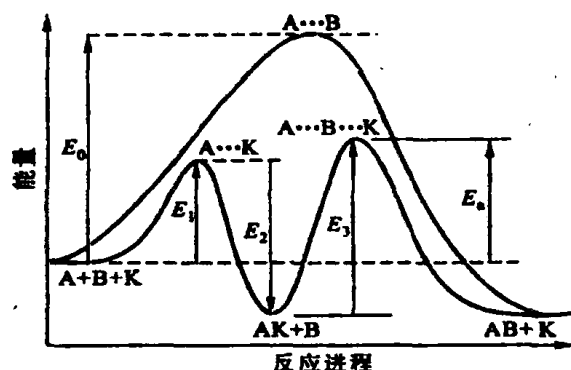


图 1.1 催化反应的活化能与反应的途径

或

$$C_{AK} = \frac{k_1}{k_2} c_K \cdot c_A$$

但总反应速率由反应(2) 决定,为

$$r = k_3 c_{AK} \cdot c_B = k_3 \frac{k_1}{k_2} c_B c_K c_A = k c_A c_B \quad (1.15)$$

在上式中, k 称为表现速率常数(apparent rate constant), $k = k_3 \frac{k_1}{k_2} c_K$ 。上述各基元反应的速率常数可以用 Arrhenius 公式表示,于是:

$$k = \frac{A_1 A_3}{A_2} c_K \exp \left(- \frac{E_1 + E_3 - E_2}{RT} \right) \quad (1.16)$$

故催化反应的表现活化能 E_a 为: $E_a = E_1 + E_3 - E_2$ 。能峰的示意图如图 1.1 所示。而非催化反应(图中用上面的一条曲线表示)要克服一个活化能为 E_0 的较高的能峰,而在催化剂的存在下,反应的途径改变,只需要克服两个较小的能峰(E_1 和 E_3)。

活化能的降低对于反应速率的影响是很大的,如表 1-3 中 HI 的分解(503 K),在没有催化剂时活化能为 $184.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,若以 Au 为催化剂,活化能降为 $104.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。则

$$\frac{k_{\text{催}}}{k_{\text{非催}}} = \frac{A \exp \left(- \frac{104.6 \times 10^3}{RT} \right)}{A' \exp \left(- \frac{184.1 \times 10^3}{RT} \right)}$$

假定催化反应和非催化反应的指数前因子 A 相等,则

$$\frac{k_{\text{催}}}{k_{\text{非催}}} = 1.8 \times 10^8$$

也曾经发现有某些催化反应,活化能降低得不多,而反应速率却改变很大。有时也发现同一反应在不同的催化剂上反应,其活化能相差不大,而反应速率相差很大,这种情况可由活化熵的改变来解释。

$$\begin{aligned} k_{(r)} &= \frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{1-n} \exp \left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus}{R} \right) \exp \left(- \frac{\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus}{RT} \right) \\ &= A \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \end{aligned} \quad (1.17)$$

式中 $\Delta_r^\neq H_m^\ominus$ 近似为反应的活化能,若活化熵 $\Delta_r^\neq S_m^\ominus$ 改变较大,也能强烈地影响速率常数 k_r 。例如,乙烯的加氢反应,在金属 W 和 Pt 催化剂上活化能相同,可是由于在 Pt 上的活化熵增大,导致指前因子 A 增加,所以反应速率加快。

综上所述:

(1) 催化剂能加快反应到达平衡的速率,是由于改变了反应历程,降低了活化能。至于它怎样降低了活化能,机理如何,对大部分催化反应来说,我们了解得还很有限。

(2) 催化剂在反应前后,其化学性质没有改变,但在反应过程中由于参与了反应,可与反应物生成某种不稳定的中间化合物,所以在反应前后,催化剂本身的化学性质虽不变,但常有物理性状的改变。例如,催化 KClO_3 分解的 MnO_2 催化剂,在作用进行后,从块状变为粉末。催化 NH_3 氧化的铂网,经过几个星期,表面就变得比较粗糙。

(3) 催化剂不影响化学平衡。从热力学的观点来看,催化剂不能改变反应系统中的 $\Delta_r^\neq G_m^\ominus$ 。催化剂只能缩短达到平衡所需的时间,而不能移动平衡点。对于既已平衡的反应,不可能借加入催化剂以增加产物的比例。催化剂对正、逆两个方向都发生同样的影响,所以对正方向反应的优良催化剂也应为逆反应的催化剂。例如,苯在 Pt 和 Pd 上容易氢化生成环己烷(473~513 K),而在 533~573 K 环己烷也能在上述催化剂上脱氢。同样,在相同条件下,水合反应的催化剂同时也是脱水反应的催化剂,这个原则很有用。例如用 CO 和 H_2 为原料合成 CH_3OH 是一个很有经济价值的反应,在常压下寻找甲醇分解反应的催化剂就可作为高压下合成甲醇的催化剂。而直接研究高压反应,实验条件要麻烦得多。

催化剂不能实现热力学上不能发生的反应,因此我们在寻找催化剂时,首先要尽可能根据热力学的原则,核算一下某种反应在该条件下发生的可能性。

(4) 催化剂有特殊的选择性,某一类的反应只能用某些催化剂来进行催化。例如环己烷的脱氢作用,只能用 Pt、Pd、Ir、Rh、Cu、Co、Ni 等来催化。又例如某一物质只在某一固定类型的反应中,才可以作为催化剂。例如新鲜沉淀的氧化铝,对一般有机化合物的脱水都具有催化作用。又如 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 在不同的催化剂上能得到不同的产品,在 473~523 K 的金属铜上得到 $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$; 在 623~633 K 的 Al_2O_3 (或 TnO_2) 上得到 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$; 在 673~723 K 的 ZnO , Cr_2O_3 上得到丁二烯等。

(5) 有些反应其速率和催化剂的浓度成正比,这可能是催化剂参加了反应成为中间产物。对于气——固相催化反应,若增加催化剂的用量或增加催化剂的比表面,都将增加单位时间内的反应量。

(6) 在催化剂或反应系统内加入少量的杂质常可以强烈地影响催化剂的作用,这些杂质既可成为助催化剂也可成为反应的毒物。这表明催化剂的表面并不全是等效的,存在着具有一定结构的表面活性中心。

1.4 催化剂的组成与结构

1.4.1 催化剂的组成

催化剂可由单一组分构成,如某些金属 Ni、Pt、Pd 等,某些盐 ZnCl_2 、 CuCl_2 、 FeCl_3 等,某些氧化物 ZnO 、 NiO 、 Al_2O_3 等,某些金属有机物 $\text{RCl}(\text{PPh}_3\text{Cl})_3$ 、 $\text{PdCl}(\text{PPh}_3)_3$ (三苯基磷)、 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MnO}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{MoP}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 等。

一般而言,团体催化剂由主催化剂,助催化剂和载体三部分组成,也有只包含主催化

剂的。

1. 主催化剂

主催化剂也叫活性组分,这是多组分催化剂的主体是必须具备的组分。没有它就缺乏所需要的催化作用。例如对于反应 $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{CHO}$ 载有钯的硅胶是有效的催化剂,若只有硅胶反应不能进行,钯是活性组分。又如 SO_2 的氧化在工业上是把 V_2O_5 载于硅藻土上制成催化剂, V_2O_5 是活性组分。以上两例中的钯、五氧化二钒或载于 Al_2O_3 ,活性炭等惰性物质上,或不附在载体上直接使用,仍然显示活性,这一点可以用来区分活性组分和载体。还有一些反应,如丙烯氨氧化使用 MoO_3 和 Bi_2O_3 两种组分。两者如单独使用时活性很低,但两者共同使用时表现出很高的催化活性,我们把两者叫共催化剂。

2. 助催化剂

助催化剂是加到催化剂中的少量物质,这种物质本身没有活性或者活性很小,甚至可以忽略,但却能显著地改善催化剂效能,包括催化剂活性、选择性及稳定性等。根据助催化剂的功能可将助催化剂分为四种。

(1)结构型助催化剂。结构型助催化剂能增加催化剂活性组分微晶的稳定性,延长催化剂的寿命。通常工业催化剂都在较高反应温度下使用,本来不稳定的微晶,此时很容易被烧结,导致催化剂活性降低。结构型助催化剂的加入能阻止或减缓微晶的增长速度,从而延长催化剂的使用寿命。例如,合成氨催化剂中的 Al_2O_3 就是一种结构型助催化剂。用磁性氧化铁(Fe_3O_4)还原得到的活性 $\alpha\text{-Fe}$ 微晶对合成氨具有很高活性,但在高温高压(820 K, 3.0399×10^7 Pa)条件下使用时,很快烧结,催化剂活性迅速降低,以致寿命不超过几个小时。若在熔融(Fe_3O_4)中加入适量 Al_2O_3 ,则可大大地减缓微晶增长速度,使催化剂寿命长达数年。

有时加入催化剂中的结构型助催化剂是用来提高载体结构稳定性的,并间接地提高催化剂的稳定性。例如,用 Al_2O_3 做载体时活性组分 MoO_3 对载体 Al_2O_3 结构稳定性有影响,当加入适量 SiO_2 时可使 Al_2O_3 结构稳定, SiO_2 就是一种结构型助催化剂。有时也可以加入少量 CaO 与组分 MoO_3 形成 CaMoO_4 ,从而减少活性组分 MoO_3 对载体的影响,因此 CaO 也可称之为结构型助催化剂。

(2)调变型助催化剂。调变型助催化剂又称电子型助催化剂,它与结构型催化剂不同。结构型助催化剂通常不影响活性组分的本性,而调变型助催化剂能改变催化活性物质的本性,包括结构和化学特性。对于金属和半导体催化剂调变型助催化剂可以改变其电子因素(d带空穴数、电导率、电子逸出功等)和几何因素。对于绝缘体催化剂它可以改变其酸碱中心的数量和强度。例如,合成氨催化剂中加入 K_2O ,它可以使铁催化剂逸出功降低,使其活性提高, K_2O 是一种调变型助催化剂。

(3)扩散型助催化剂。扩散型助催化剂可以改善催化剂的孔结构,改变催化剂的扩散性能。这类助催化剂多为矿物油、淀粉和有机高分子等物质。制备催化剂时加入这些物质,在催化剂干燥焙烧过程中,它们被分解和氧化为 CO_2 和 H_2O 逸出,留下许多孔隙。因此,也称这些物质为致孔剂。

(4)毒化型助催化剂。毒化型助催化剂可以毒化催化剂中一些有害的活性中心,消除有害活性中心所造成的一些副反应,留下目的反应所需的活性中心,从而提高催化剂的选

择性和寿命。例如,通常使用的酸性催化剂,为防止积碳反应发生,可以加入少量碱性物质,毒化引起积碳副反应的强酸中心。这种碱性物质即毒化型助催化剂。

虽然助催化剂用量很少,但对催化剂的催化性能影响很大。除选择适宜助催化剂组分外,它的含量也要适量,这些都是助催化剂使用关键所在。一些专利往往是与助催化剂的类型和数量有关。

3. 载体

载体是催化剂中主催化剂和助催化剂的分散剂、黏合剂和支撑物。载体的作用是多方面的,可以归纳如下。

(1)分散作用。多相催化是一种界面现象,因此要求催化剂的活性组分具有足够的表面积,这就需提高活性组分的分散度,使其处于微米级或原子级的分散状态。载体可以分散活性组分,提高活性组分的分散度,使其处于微米级或原子级的分散状态。载体可以分散活性组分为很小颗粒,并保持其稳定性。例如将贵金属 Pt 负载于 Al_2O_3 载体上,使 Pt 分散为纳米级粒子,成为高活性催化剂,从而大大提高贵金属的利用率。但并非所有催化剂都是表面积越高越好,而应根据不同反应选择适宜的表观积和孔结构的载体。

(2)稳定化作用。除结构型助催化剂可以稳定催化剂活性组分微晶外,载体也可以起这种作用,它可以防止活性组分的微晶发生半熔或再结晶。载体能把微晶阻隔开,防止微晶在高温条件下迁移。例如,烃类蒸汽转化制氢催化剂,选用铝镁尖晶石作载体时,它可以防止活性组分微晶在高温(1 073 K)下晶粒长大。

(3)支撑作用。载体可赋予固体催化剂一定的形状和大小,使之符合工业反应对其流体力学条件的要求。载体还可以使催化剂具有一定机械强度,在使用过程中不破碎或粉化,这样不会导致催化剂床层阻力增大,使流体分布均匀,保持工艺操作条件稳定。

(4)传热和稀释作用。对于强放热或强吸热反应,通过选用导热好的载体,可以及早移走反应热量,防止催化剂表面温度过高。对于高活性的活性组分,通过加入适量载体可起稀释作用,降低单位容积催化剂的活性,以保证热平衡。载体这种作用都可以使催化剂床层反应温度恒定,同时也可以提高活性组分的热稳定性。

(5)助催化作用。载体除上述物理作用外,还有化学作用。载体和活性组分或助催化剂产生化学作用会导致催化剂的活性、选择性和稳定性的变化。在高分散负载型催化剂中氧化物载体可对金属原子或离子活性组分发生强相互作用或诱导效应,这将起到助催化作用。载体的酸碱性质还可与金属活性组分产生多功能催化作用,载体也成为活性组分的一部分,组成双功能催化剂。除选择合适载体类型外,确定活性组分与载体量的最佳配比也是很重要的。

1.4.2 催化剂的结构

固体催化剂的结构与其组成有直接关系,但是化学组成不是决定催化剂结构的唯一条件,制备方法往往对催化剂的结构影响更明显。用不同制备方法可制备出组成相同而结构不同的催化剂。这些催化剂所表现出的催化性能差异很大。图 1.2 说明了固体催化剂的组成与结构的关系。

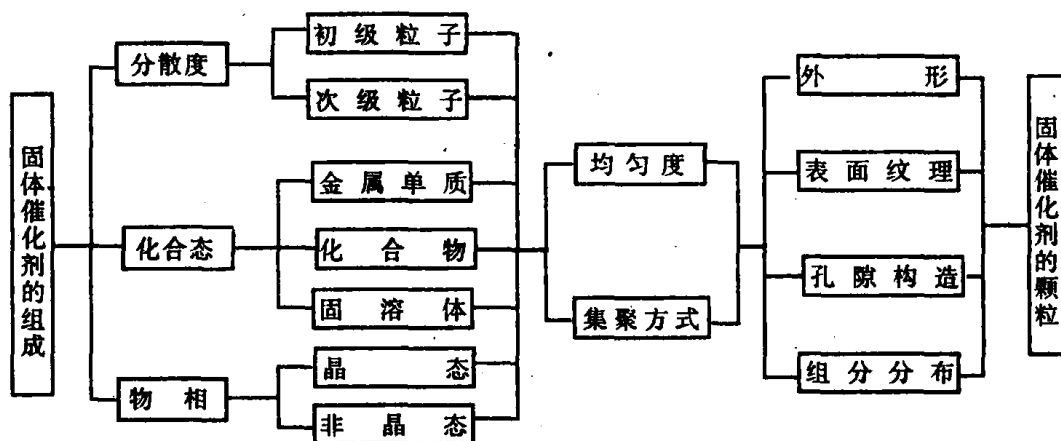


图 1.2 固体催化剂的组成与结构

大多数工业用的固体催化剂为多元并具有一定外形和大小的颗粒,这种颗粒是由大量的细粒聚集而成。由于聚集方式不同,可造成不同粗糙度的表面即表面纹理,而在颗粒内部形成孔隙构造。这些分别表现为催化剂的微观结构特征即表面积、孔体积、孔径大小和孔分布。催化剂和微观结构特征不但影响催化剂的反应性能,还会影响催化剂的颗粒强度,也会影响反应系统中质量传递过程。

制备方法不但影响固体催化剂的微观结构特性,还影响固体催化剂中各组成部分(主催化剂、助催化剂和载体)的存在状态,即分散度、化合态和物相,这些将直接影响催化剂的催化特性。

1. 分散度

固体催化剂可将组成颗粒的细度按其形成次序分为两类,一类为初级粒子,其尺寸多为埃级(10^{-10} m)。催化剂的孔隙大小和形状取决于这些细粒的大小和聚集方式。初级粒子聚集时,在颗粒中造成细孔,而次级粒子聚集时则造成粗孔。因此,在催化剂制备时调节初、次级粒子的大小和聚集方式,就可以控制催化剂的表面积和孔结构。还应注意,负载金属催化剂在高分散时金属的物理化学特性可能发生变化。因为高分散度颗粒由少量原子(离子)组成,其性质往往与大量原子组成时不同,同时受载体的影响也更明显。

2. 化合态

固体催化剂中,活性组分的催化剂可以以不同化合态(金属单质,化合物,固溶体)存在,化合状态主要指初级粒子中物质的化合状态。具有不同化合态的活性组分以不同催化机理催化各种反应进行。例如过渡金属单质(Ni, Pt, Pd)、过渡金属氧化物和硫化物(V_2O_5 , MoO_3 , NiS, CoS)及过渡金属固溶体(Ni-Cu 合金, Pd-Ag 合金)都可以进行氧化还原反应。而氧化物(Al_2O_3 , $SiO_2-Al_2O_3$, 分子筛)和盐类($NiSO_4$, $AlPO_4$)则催化酸碱型反应。有时制备的催化剂化合态并不是反应所需要的,但通过催化剂预处理可以转化为所需要的化合态。如硫化物催化剂通常是用氧化物催化剂,经硫化预处理即可变为硫化状态。催化剂中组分的化合态与催化剂制备方法有直接关系。因此,可以选择适宜的制备方法满足催化剂对组分化合态的要求。